

大阪大学工学研究科 教授

横山 正明

「有機／金属界面の分子レベル極微細構造制御と  
増幅型光センサー」

## 1. 研究実施の概要

### 1-1. 基本構想

本研究は、申請者らが世界に先駆けて初めて見出した有機顔料薄膜における、約 10 万倍に及ぶ量子収量を示す光電流増倍現象の機構を解明し、有機/金属接合界面における電荷注入に関する新たな概念を提出するとともに、光電子増倍管に匹敵する高感度薄膜光センサーへの展開、さらには有機 EL (電界発光) 素子と積層一体化することによって、新しい原理に基づく波長変換素子、光増幅素子、光演算素子への展開を目指すものである。

本研究では特に、光電流増倍現象を引き起こす有機/金属界面における極微細領域の分子レベル構造を制御できる手法を確立し、さらなる感度向上、応答速度向上のための材料設計指針を提出することを目的とするとともに有機顔料を含む一群の光・電子機能有機材料の新たな機能を引き出すことを目指す。

有機材料における光電流増倍現象の電子デバイスへの応用展開に際して、決定的役割を演ずる有機/金属接合に関する新しい基礎的知見を得るとともに、申請者がすでに当初から進めていた応用展開、(1) 顔料が示す特徴的な吸収を利用した特定波長に高感度で応答するカラーセンシングデバイス、(2) この光電変換プロセスと全く逆の変換プロセスである有機 EL 薄膜と積層一体化した光-光変換素子、赤外光-可視光波長変換素子、光増幅素子、光スイッチング素子、光演算素子はじめとする光・電子機能材料を用いた新規なデバイスを実現し、新たな研究分野を展開する。

### 1-2. 研究の内容

通常、有機半導体と呼ばれる一群の物質が示す光導電現象は、理想的な光導電性物質を用いても光電流の量子収量が 1 を越えることはない。しかし何らかの機構によって 1 を越える量子収率が達成できれば、言い換えると 1 個の光子で大量の電子の流れ産み出すことができれば、高感度の光センサーはもとよりいろいろな新しい応用展開が可能となる。無機材料ではいわゆるアバランシェ効果が知られているが、低移動度の有機材料ではこれまでそのような報告例はなかった。我々は、本プロジェクト開始直前に、偶然にも有機顔料薄膜で光電子増倍管にも匹敵する、「光電流の量子収率が 1 を越える現象」、すなわち**光電流増倍現象**を見出した。この現象は無機材料で見られる電子なだれ現象ではなく、有機/金属接合界面の極微細領域で起こる特異な現象である。

したがって本プロジェクト研究では、まず、(1) この有機/金属接合界面の極微細領域で起こる光電流増倍現象の機構を解明し、その一般性を確立すること、(2) 有機/金属界面極微細領域の分子レベルの構造制御による光電流増倍特性の制御、感度の向上、応答速度向上のための材料ならびにデバイス設計指針を確立することを目指した。さらに、この光電流増倍現象が大量の電流を光で制御できることから、(3) その応用展開として、高感度薄膜増幅型光センサーだけでなく、有機電界発光 (EL) ダイオードと組み合わせて、光の短波長化、赤外光の可視化などが可能な光-光変換素子、光増幅素子、光スイッチング、

光演算素子など、新規な光・電子機能デバイスへの展開を実例をもって示した。ここで得られる成果は、最近話題の多い有機電子材料における有機/金属電極界面での電荷注入に新たな概念を提供するとともに有機電子材料の新たな応用展開を示すものと思われる。研究の実施にあたっては、研究代表者の1グループ体制で行なった。

### 1-3. 研究成果

#### (1) 光電流増倍現象の解明

光電流増倍現象の一般性 有機材料における光電流増倍現象は、有機半導体の一物質群であるペリレン顔料 (Me-PTC) 蒸着膜を2枚の電極でサンドイッチした単純な構造のデバイスで見出された。光電流として流れたキャリア数を顔料薄膜が吸収したフォトン数で割って算出した光電流量子効率すなわち増倍率は、条件によっては10万にも達する。またそのときの光電流密度は、数  $100\text{mAcm}^{-2}$  にも達する。その後、Me-PTCに限らず  $\text{C}_{60}$  を含む多くの光導電性顔料膜で観測され、有機半導体で一般的に起こり得る現象であることが判った。

増倍機構の解明 一連の当初の研究から、この増倍光電流は有機薄膜バルクの性質ではなく、電極金属/有機界面の極微細領域が深く係わった現象であることが示され、光電流増倍のメカニズムとして、照射で生成したホールの一部が電極金属界面近傍にトラップされて蓄積し、有機/金属界面に電界が集中することによる電極からの大量のトンネル電子注入機構を想定していたが、プロジェクト研究開始直後に過渡光電流測定から、増倍電流が1次光電流の後続現象であることを明確に示す結果を得ることに成功した。

増倍を引き起こすトラップの実体 増倍時には金属/有機界面の僅か  $4\text{nm}$  の厚さに  $10^7\text{Vcm}^{-1}$  もの高電界が集中する。この強烈な電界下で、注入された大量の電子によって消滅することなくホールを捕獲できるトラップの実体として、我々は電界によって電界によって活性化される **構造トラップ** (Field-Activated Structural Trap) を提案した。すなわち、電極金属/有機界面において、顔料蒸着膜表面の微視的な凹凸のために電極が密着できずに、不完全接触のためにホールが行き止まりとなるサイト (blind alley) が、高電界下で深いトラップとなり得ることを提唱した。実際に有機顔料薄膜構造、電極金属の蒸着方法に依存して、有機顔料薄膜/Au電極の界面構造が決定的に増倍現象を支配していること、またInのように有機顔料表面を一様に密着して覆う電極金属では殆ど増倍が起こらないことを確認した。これらの結果は構造的トラップモデルを強く支持する。また界面構造をモデル化し、非接触部分への電荷蓄積過程に関して数値シミュレーションを行い、トンネル電子注入を引き起こすのに十分な電界が得られること、増倍電流が界面における金属/有機顔料接触構造に大きく依存すること、さらに非接触部分が存在すれば、トンネル電子注入による増倍電流が一般的に起こり得ることを明らかにした。

高真空MBE製膜装置の導入にともない、増倍光電流の雰囲気効果に関する研究を行い、水分子の吸着が増倍電流を大きく増大させる新たな事実を見出している。

金属/有機界面の直接観察 増倍現象を示す金属/有機界面の断面構造のTEMによる直接観察も試みたが、残念ながら構造的トラップを確認するには至っていない。しかしながら、金属/有機界面から金電極を剥離し金蒸着膜裏面をAFMで直接観察することに成功し、有機顔料薄膜（顔料粒子：～200nm）表面に堆積した金電極（～20nm）裏側は完全に密着していないことが示された。光電流増倍過程の数値シミュレーションで仮定した、有機/金属界面が平坦な有機薄膜上に金微粒子が配列したモデルが妥当であることが確認できた。

有機単結晶における増倍光電流 顔料蒸着膜は大きな増倍電流を示すものの界面構造が複雑で増倍電流特性を議論するには適さない。そこで単結晶表面に挑戦した。類似構造を持つ有機半導体（NTCDA）単結晶において同様に光電流増倍現象を観測するとともに、AFM観察から単結晶表面には構造的トラップに対応すると考えられる分子オーダーのステップの存在が確認され、金属/有機界面の分子オーダーのイメージ描画を可能にした。

高速応答へのアプローチ 増倍光電流を応用展開する上で最大の課題は応答速度である。電極界面近傍でのキャリアの蓄積過程が含まれる増倍現象の応答は、飽和に達するのに場合によっては数10秒に及ぶ。これに対し、高電界駆動を可能にするデバイス構成ではじめて数秒で明確な飽和電流を確認、さらに新しい材料系の探索の過程で、C<sub>60</sub>蒸着薄膜において約1秒の早い応答を達成できること、またこれまで飽和に到達するのにかなり時間を要したペリレン顔料に、僅か1%程度チタニルフタロシアニンを共蒸着することで応答速度が著しく改善（<1秒）され、1次光電流のキャリア量子効率の向上を図ることによって高速応答化への糸口を見出した。この指針にもとづいて、C<sub>60</sub>/フタロシアニン共蒸着系で一次光電流における電荷発生効率を向上させることによって、3ミリ秒の立ち上がりを達成し、増幅型光センサーへの展開の可能性が示された。

新規材料形態の探索とその応用 有機材料の特徴は大面積、加工性にある。応用展開を意識して新規材料形態の探索を行い、顔料を汎用樹脂に分散した顔料樹脂分散膜においても、室温、大気下で蒸着膜と同様に大きな増倍光電流が観測されることを見出し、大面積デバイスへの足掛かりを得た。この結果は、後述の量子効率1を越える有機感光体、光ORならびにAND演算デバイスを可能にした。

金属/有機界面で見出したIn金属・有機顔料（NTCDA）の特異な相互作用に着目し、両者の共蒸着によって電子的相互作用をもつ新たな導電性物質が形成されることを見出し、そのFETによる電気特性の評価を行った結果、電子キャリア濃度が2桁増加することを明らかにした、これは新しい無機・有機複合分子材料と位置づけられる。

増倍光電流の雰囲気効果 有機半導体の光電物性は、O<sub>2</sub>、水分など雰囲気ガスに大きく影響を受ける。光電流増倍においても雰囲気ガス効果が観測された。特に増倍光電流、暗電流が酸素ガス圧に敏感な応答を示すことを見出し、増倍型の酸素ガスセンサーへの展開を図った。

金属/有機界面のエネルギー構造 金属/有機界面のエネルギー構造は、有機エレクトロニクス素子の性能を大きく左右するが、未知の部分が多い。これに関連して、STM探針

を用いた弾道電子放出を利用した新しい有機材料 (Alq<sub>3</sub>)/Au 界面の電子注入エネルギー障壁高さの実測に成功し、金属/有機界面のエネルギー障壁を直接測定する新しい方法を提案した。

## (2) 光電流増倍現象の光機能デバイスへの展開

光電流増倍現象は、入力光を有機薄膜中で大きな電流に変換して取り出せると云う意味で増幅型光センサーとなる得るが、本プロジェクト研究では増倍光電流の特徴を生かした新規な機能デバイスへの展開を図った。

観測される増倍光電流は、数  $10 \mu \text{Wcm}^{-2}$  程度の光照射強度で数  $100 \text{mAcm}^{-2}$  に及ぶ。この電流は電荷注入を基本とする有機 EL ダイオードの駆動に十分な電流で、これが光で ON/OFF 制御できる。我々はすでに、光電流増倍有機薄膜と有機 EL ダイオードを積層一体化することによって、**光-光変換デバイス**の構築が可能であることを報告した。このデバイスは、有機材料の多様性を活かして、赤色光から緑色光への光の短波長化、赤外光の可視化も可能である。さらに、EL 発光層に赤色蛍光性化合物を用いた場合、赤色光入力に対して光-光変換効率が 25 倍に達し、**光増幅デバイス**として動作することを示した。さらにこの素子は、いくつかの興味ある機能を有する。積層一体化したデバイスにおいて、EL 層からの出力光が光電流増倍層にフィードバックされ、入力光をオフにしてもいったん始まった EL 発光が持続するメモリー機能をもつ**光スイッチング**機能を示した。さらに興味あることに、これらの光-光変換デバイスでは入力光パターンが EL 出力光においても保持される特徴を有する。

顔料樹脂分散膜の光電流増倍を用いた光-光変換デバイス 光電流増倍現象を示す新しい材料形態として顔料分散樹脂膜を見出したが、その特徴を活かして有機 EL ダイオードとの積層一体化による光-光変換素子を検討した。Me-PTC 分散樹脂膜（光電流増倍層）に Alq<sub>3</sub>（発光層）、ホール輸送層（TPD）を蒸着した ITO/Me-PTC/Alq<sub>3</sub>/TPD/Au 光-光変換素子において、出力光に入力光パターンが保持される赤色光から緑色光へ波長の短波長化が可能であることを確認した。さらに分散顔料を赤外応答顔料に変えることで、室温で、赤外光（780nm）から緑色光（520nm）への光の短波長化と同時に光の増幅を達成することができた。

一方、大面積化が可能な顔料分散樹脂膜における光電流増倍現象の応用展開を図り、有機感光体に組み込むことによって量子効率が 1 を越える感光体に成功した。

光演算デバイス プロジェクト研究過程で、光電流増倍現象が有機/金属界面だけでなく、異種の有機顔料の積層による有機/有機ヘテロ接合界面でも起こることを新たに見出した。このデバイスは、興味あることに、片方の顔料薄膜を光励起することによって得られる増倍光電流が、もう一方の顔料が選択的に吸収できる第 2 の光を重ねて照射することによって光増倍電流が抑制される。これを組み込んだ光-光変換デバイスが、**NOT 光演算デバイス**として動作することを実例をもって示すことに成功した。すなわちこのデバイスは

互いの光が重なった部分のみの EL 出力光が消去される。また、光電流増倍現象の非線形応答性に着目し、2つのパターン照射に対し、パターンの重なり部分も含めて全体が一様な EL 出力が得られる OR 光演算デバイスを構築することができた。さらに、残った“AND”演算、すなわち2つの光が重なった部分のみで EL 光出力が得られる素子に挑戦した。EL 出力光の増倍層へのフィードバックによる増倍光電流の増強効果を組み入れることによって、2つの入力光パターンの重なり部分のみで EL 光出力が得られる AND 光演算デバイスの動作を確認することができ、当初光-光変換デバイスの応用展開として目標とした3つの基本光演算を達成することができた。

増倍機構を組み込んだ有機トランジスターへのアプローチ 光電流増倍現象の動作原理に学び、金属/有機界面極近傍の電荷蓄積のために有機層に第3の電極、すなわち電荷注入電極（ベース電極）を挿入し、界面蓄積電荷をベース電極からの電荷注入で制御する有機トランジスターを新たに検討し、ベース電流に対して最大約40倍の電流増幅に成功した。この結果は増倍現象の新たな展開として期待される。

(3) 主要成果の図表による説明

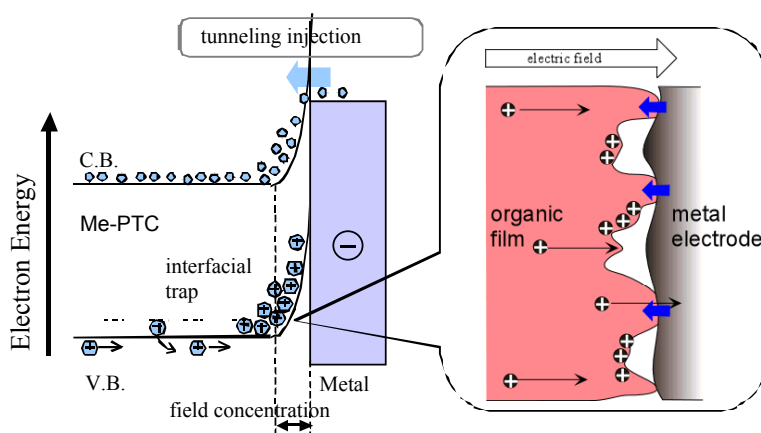


図1 光電流増倍の機構と界面構造トラップ。  
光生成ホールのトラップ蓄積による有機/金属界面の電界集中で誘起されるトンネル電子注入現象

過渡光電流波形測定に成功

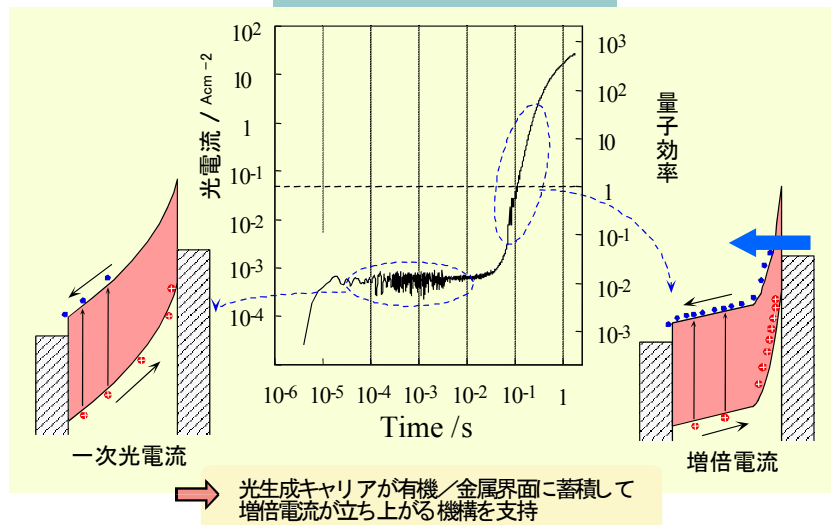


図2 有機/金属界面に光生成キャリアが蓄積して増倍電流を引き起こすことを示す過渡光電流波形。

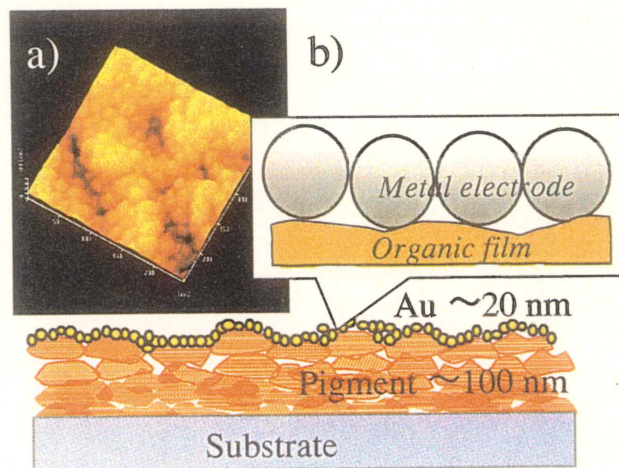


図3 有機顔料薄膜上の金蒸着膜の AFM イメージ

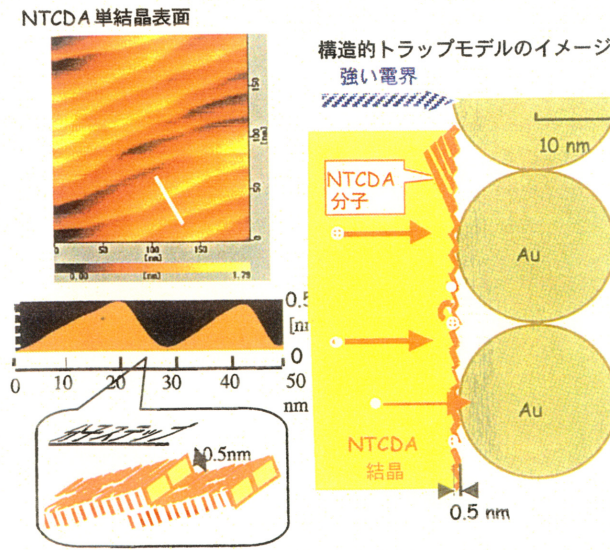
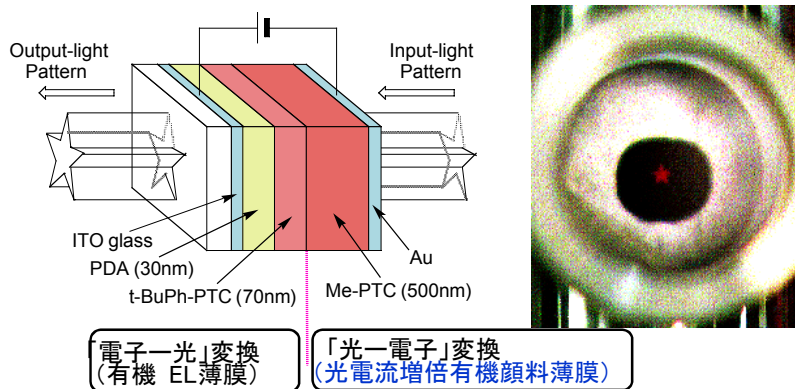


図4 光電流増倍現象を示した有機顔料単結晶の表面 AFM 像。分子オーダーのステップの観測とそれに基づく有機／金蒸着界面における構造的トラップのイメージ。

### 有機ELと積層一体化した「光-光」変換素子



### 光電流増倍を利用した新しい光機能素子の開発に成功

- 波長変換デバイス … 長波長から短波長への変換(赤色, 赤外光→緑色光)
- 光増幅デバイス … 25 倍の光増幅
- 光スイッチング … 光メモリー (持続発光素子)

図5 光電流増倍有機薄膜と有機ELダイオードの積層一体化による光-光変換デバイス。このデバイスは、有機材料の多様性を活かして、赤色光から緑色光への光の短波長化、赤外光の可視化、光-光変換効率が25倍の光増幅デバイス、EL層からの出力光の光電流増倍層へのフィードバックによるメモリー機能をもつ光スイッチングなど興味ある機能を示した。また入力光パターンがEL出力光においても保持される特徴を有する。



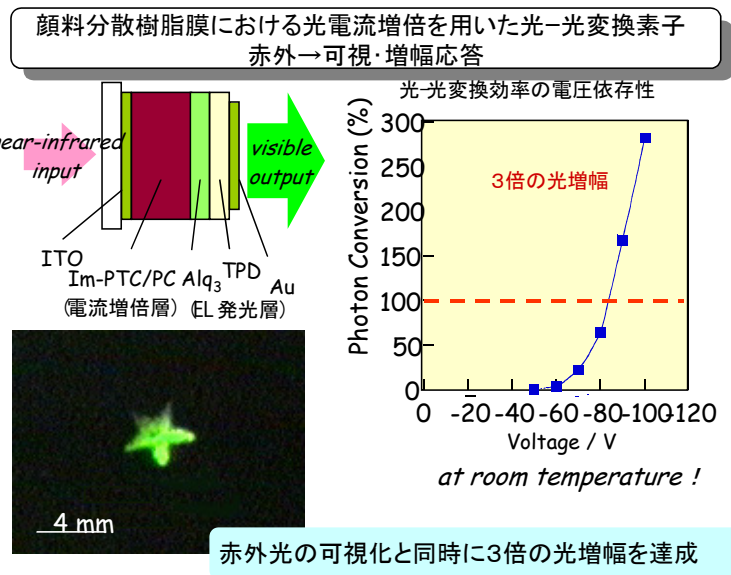


図6 光電流増倍現象を示す新しい材料形態として顔料分散樹脂膜を見出し、有機 EL ダイオードとの積層一体化による光-光変換素子において光の短波長化と同時に光の増幅を達成することができた。この素子は室温で動作する。この素子は後に OR・AND 光演算素子に展開された。

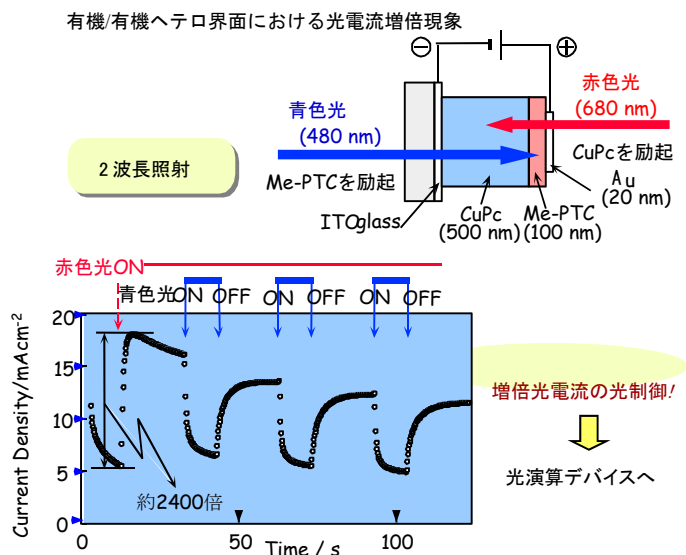


図7 異種顔料の有機/有機ヘテロ接合における光電流増倍現象の発見とそのユニークな機能。片方の顔料薄膜を光励起することによって得られる増倍光電流が、もう一方の顔料が選択的に吸収できる第2の光を重ねて照射することによって光増倍電流が抑制される。これを組み込んだ光-光変換デバイスは NOT 光演算デバイスとして動作した。

光電流増倍の光演算デバイスへの展開

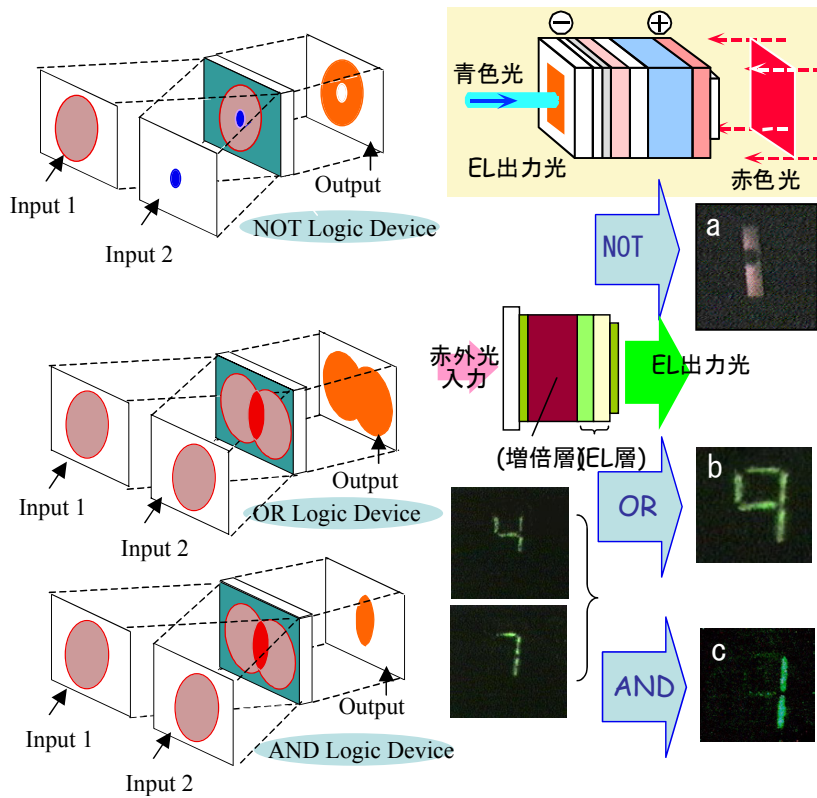


図8 目指した基本光演算の概念図(左)と光電流増倍現象を組み込んだ光演算素子における動作の実例。(a)有機/有機ヘテロ接合界面における2波長光照射によるNOT演算、(b)入力光強度とEL出力の非線形性を利用したOR演算、(c)EL光の増倍層へのフィードバック効果によるAND演算。

電荷注入制御型有機トランジスターへの展開

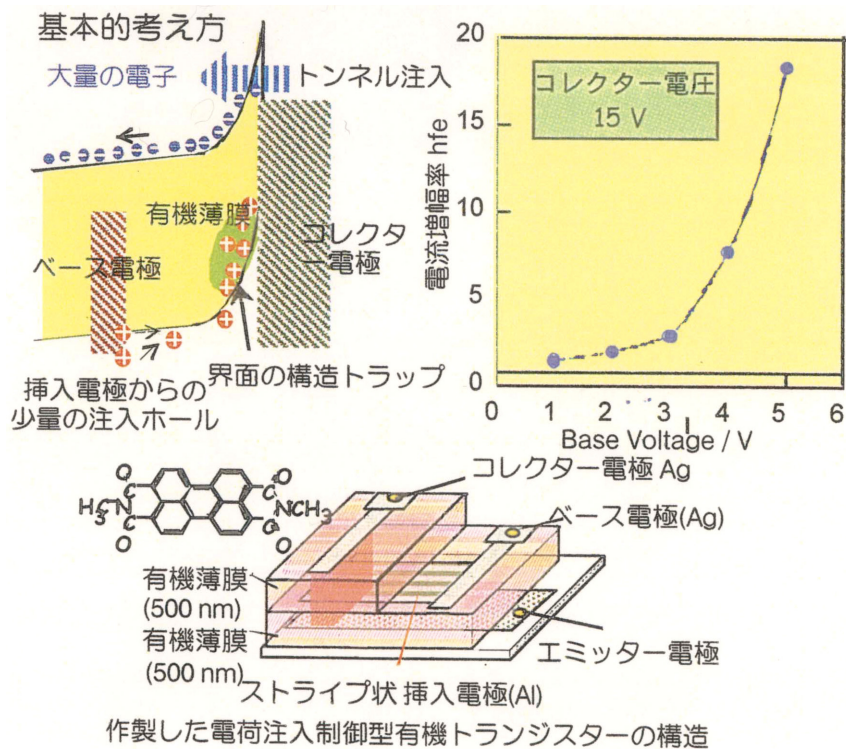


図9 増倍機構を組み込んだ電荷注入制御型有機トランジスターへのアプローチ

光電流増倍現象の動作原理にもとづいて、金属/有機界面極近傍の電荷蓄積のために有機層に第3の電極、すなわち電荷注入電極（ベース電極）を挿入し、界面蓄積電荷をベース電極からの電荷注入で制御する有機トランジスターを考案し、ベース電流に対して最大約40倍の電流増幅に成功した。

## 2. 研究構想

有機半導体と呼ばれる一群の物質が示す物性の一つに光導電性がある。通常の「光を照射すると電流が流れる」光導電現象は、理想的な光導電性物質を用いてもキャリア生成量子効率が1を越えることはない。しかし、何らかの機構によって1を越える光電流の量子収率が達成できれば、言い換えると1個のフォトンで大量の電子の流れを制御できれば、高感度光センサーはもとよりいろいろな新しい応用展開が可能となる。無機材料ではいわゆるアバランシェ効果が知られているが、低移動度の有機材料ではこれまでそのような報告例はなかった。我々は、本プロジェクト申請の直前に、有機材料の光電物性研究の過程で偶然にも、有機顔料薄膜で光電子増倍管にも匹敵する、「光電流の量子効率が1を越える現象」、すなわち**光電流の増倍現象**を見出した<sup>1,2)</sup>。この現象は無機材料で見られる電子なだれ現象ではなく、金属/有機接合界面の極微細領域で起こる特異な現象である。

本研究では、(1) この光電子増倍管に匹敵する有機薄膜における光電流増倍現象の機構を解明し、(2) 光電流増倍現象を引き起こす有機/金属界面における極微細領域の分子レベル構造を制御できる手法を確立し、感度向上、応答速度向上のための材料ならびにデバイス設計指針を提出するとともに、(3) その応用展開として、大量の電流を光で制御できることから、有機電界発光 (EL) ダイオードと組み合わせて、光の短波長化、赤外光の可視化が可能な光- 光変換素子、光増幅素子、光スイッチング素子、光演算素子など新規な光・電子機能デバイスへの展開を実例をもって示すことを目的とした。

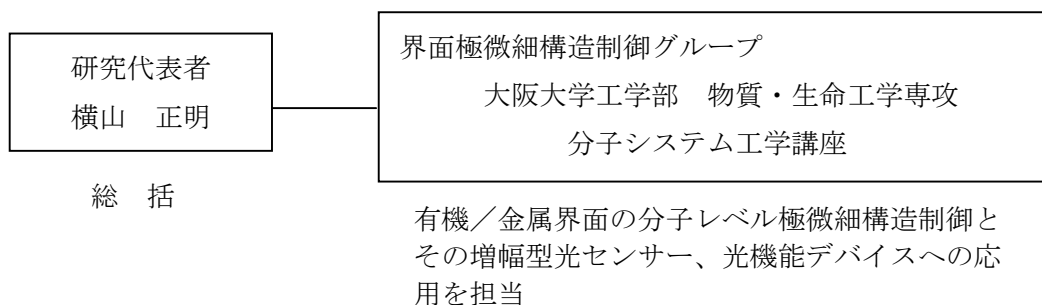
したがって、本研究では下記の項目を主要研究テーマとして研究を実施した。

1. 光電流増倍現象の機構の確立
2. 増倍を引き起こす有機/金属界面の構造とトラップの実体
3. 増倍光電流の高速応答へのアプローチ
4. 光電流増倍現象を示す新しい材料形態の探索
5. 光電流増倍現象の応用展開
6. 有機光演算素子への展開
7. 光電流増倍現象の新たな展開
8. 関連する研究成果

本研究の遂行によって、基礎的には、(1) 有機材料における新しい現象である「光電流の増倍現象」の解明とともに(2) 有機材料の電子デバイスへの今後の応用展開に際して決定的役割を演ずる有機/金属接合に関する新しい知見が得られることが期待される。また応用展開として、(1) 有機顔料が示す特徴的な吸収を利用した高感度で応答する光センシングデバイス、(2) この光電変換プロセスと全く逆の変換プロセスである有機 EL 薄膜と積層一体化した光- 光変換素子、光増幅素子、光スイッチング素子はじめとする光・電子機能材料を用いた新規なデバイスを実現し、新たな有機半導体物性工学分野を開拓できるものと期待される。

### 3. 研究実施体制

研究代表者（横山正明）の講座（大阪大学 工学研究科 物質・生命工学専攻 分子システム工学講座）の1研究チーム体制。



### 4. ワークショップ・シンポジウム等

年月日	名称	場所	参加人数	概要
平成11年 7月 27、28日	筒井・横山グループ合同研究会	オオサカサンパレス（大阪府吹田市千里万博公園1-5）	32名	<p>テーマ「有機光・電子機能材料の可能性と課題を探る」</p> <p>本研究会では、戦略的基礎研究として「分子性材料の発光機能をベースに新しいフォトニクス材料の体系化」を目指す筒井グループ（平成7年度採択）と「有機/電極接合界面における光電流増倍現象とそのフォトニクスデバイスへの展開」を目指す横山グループ（平成8年度採択）が合同で、共通のテーマとして、有機光・電子材料を大きく開花させるために「解決すべき課題」を掘り下げ、「有機光・電子機能材料の可能性」を探ることを目的として、有機光・電子材料を扱う共通の立場から、抱える問題点について意見交換を行い、今後如何に解決すべきか、分子性材料で今後どのような展開があるのかに関して議論した。</p> <p>基調講演2件、招待講演2件、オーラル発表8件、ポスター発表10件、総合討論「有機光・電子材料の可能性と課題」</p>

## 5. 主な研究成果

### (1) 原著論文

- 1) Photocurrent Multiplication Phenomenon at Organic/Organic Heterojunction and Application to Optical Computing Device Combining with Organic Electroluminescence, Masahiro Hiramoto, Hiroyuki Kumaoka, and Masaaki Yokoyama, Synth. Metals, 91, 77-79 (1997).
- 2) Photocurrent Multiplication Phenomenon at Organic/Organic Heterojunction, Masahiro Hiramoto, Hiroyuki Kumaoka, and Masaaki Yokoyama, Proceedings of IS&T's NIP13: International Conference on Digital Printing Technologies, pp248-251, Seattle, Nov.2-7 (1997).
- 3) Photocurrent Multiplication Phenomenon at Organic/Organic Heterojunction and Application to Optical Computing Device Combining with Organic EL, Masahiro Hiramoto, Hiroyuki Kumaoka, Masaaki Yokoyama, International Conference of Electroluminescence of Molecular Materials and Related Phenomena, p115, Fukuoka, Japan, May 21-24 (1997).
- 4) Photocurrent Multiplication Phenomena at Organic/Metal and Organic/Organic Interfaces, M. Hiramoto, K. Nakayama, I. Sato, H. Kumaoka, M. Yokoyama, Nanomolecular Electronics, P-08, Kobe, Japan, Dec. 10-11 (1997).
- 5) Photocurrent Multiplication Phenomena at Organic/Metal and Organic/Organic Interfaces, Masahiro Hiramoto, Ken-ichi Nakayama, Ichiro Sato, Hiroyuki Kumaoka, and Masaaki Yokoyama, Thin Solid Films, 331, 71-75 (1998).
- 6) Photocurrent Multiplication at Organic/Metal Interface and Morphology of Metal Films, Masahiro Hiramoto, Ichiro Sato, Ken-ichi Nakayama, and Masaaki Yokoyama, Jpn. J. Appl. Phys., 37, L1184-L1186 (1998).
- 7) Light Amplification and Optical Computation in Organic Multi-layered Photo-electronic System, Masahiro Hiramoto, Proceedings of the First NIMC International Symposium on Photoreaction Control and Photofunctional Materials, pp71-74, Tsukuba, Japan, March 16-18 (1998).
- 8) Transient Response of Multiplied Photocurrent Observed in Metal/Organic Pigment Film Interface, Ken-ichi Nakayama, Masahiro Hiramoto, and Masaaki Yokoyama, Proceedings of IS&T's NIP14: International Conference on Digital Printing Technologies, pp490-493, Toronto, Ontario, Canada, Oct. 18-23 (1998).
- 9) Photocurrent Multiplication Phenomenon at Organic/Organic Heterojunction and Application to Optical Computing Device Combining with Organic EL, M. Hiramoto, H. Kumaoka, Y. Motohashi, N. Nagayama, M. Yokoyama, Gordon Conference on "Electronic Processes in Organic Materials", Rhode Island, USA July, 26-31(1998)
- 10) Field-activated Structural Traps at Organic Pigment/Metal Interfaces Causing Photocurrent Multiplication Phenomena, Masahiro Hiramoto, Ken-ichi Nakayama, Tadashi Katsume, and Masaaki Yokoyama, Appl. Phys. Lett., 73, 2627-2629 (1998).
- 11) Direct Tracing of Photocurrent Multiplication Process in Organic Pigment Film, Ken-ichi Nakayama, Masahiro Hiramoto, and Masaaki Yokoyama, J. Appl. Phys., 84, 6154-6156 (1998).
- 12) Numerical Simulations of Photocurrent Multiplication Phenomenon at Organic/Metal Interface, Ken-ichi Nakayama, Masahiro Hiramoto, and Masaaki Yokoyama, Proceedings of IS&T's NIP15: International Conference on Digital Printing Technologies, Oct. 17-22,

- Orlando, Florida, pp.743-746 (1999).
- 13) BEEMによる金属／半導体界面エネルギー構造の直接マッピング、平本昌宏、化学、54, 66 (1999)。
  - 14) A High-speed Photocurrent Multiplication Device Based on an Organic Double-layered Structure, Ken-ichi Nakayama, Masahiro Hiramoto, and Masaaki Yokoyama, *Appl. Phys. Lett.*, 76, 1194-1196 (2000).
  - 15) Direct Measurement of Internal Potential Distribution in Organic Electro-luminescent Diodes during Operation, Masahiro Hiramoto, Keiji Koyama, Ken-ichi Nakayama, and Masaaki Yokoyama, *Appl. Phys. Lett.*, 76, 1336-1338 (2000).
  - 16) K. Nakayama, M. Hiramoto, M. Yokoyama, “Photocurrent multiplication at organic/metal interface and surface morphology of organic films”, *J. Appl. Phys.*, 87, 3365-3369 (2000).
  - 17) M. Hiramoto, K. Koyama, K. Nakayama, M. Yokoyama, “Direct measurement of internal potential distribution in organic electroluminescent diodes during operation”, *Appl. Phys. Lett.*, 76, 1336-1338 (2000).
  - 18) Photocurrent Multiplication at Organic/Metal Interface and Surface Morphology of Organic Films, Ken-ichi Nakayama, Masahiro Hiramoto, and Masaaki Yokoyama, *J. Appl. Phys.*, 87, 3365-3369 (2000).
  - 19) Optical “NOT” Operation in an Organic Film Device Combining OLED and Current Photo-controllable Organic Film, Masaaki Yokoyama, Masahiro Hiramoto, Yoshihito Motohashi, and Norio Nagayama, *Proceedings of IS&T’s NIP16: International Conference on Digital Printing Technologies*, Oct. 15-20, Vancouver, B.C., Canada, pp.340-343 (2000).
  - 20) Photocurrent multiplication phenomenon in pigment-dispersed polymer films and its application to a light transducer combining with organic EL, K. Nakayama, Y. Nishikawa, M. Hiramoto and M. Yokoyama, *Proceeding of The 10th International Workshop on Inorganic and Organic Electroluminescence*, pp.341-344, Hamanako Royal Hotel, Hamamatsu, Japan (2000).
  - 21) Molecular-sized Structural Trap at Organic/Metal Interface and Photocurrent Multiplication Phenomenon, Masahiro Hiramoto, Ken-ichi Nakayama, Tadashi Katsume, Masaaki Yokoyama, in Book “Conjugated Polymer and Molecular Interfaces” edited by W.R. Salaneck, K. Seki, A. Kahn, J. Pireaux, published by Marcel Dekker Inc., May (2001).
  - 22) Optical “NOT” Operation in an Organic Film Device Combining OLED and Current Photo-controllable Organic film, M. Yokoyama, M. Hiramoto, Y. Motohashi, and N. Nagayama, *IS&T’S 16th Congress on Advances in Non-Impact Printing Technologies*, Oct. 18, 2000, Vancouver, Canada.
  - 23) Organic “NOT” Optical Logic Device, Masahiro Hiramoto, Yoshihito Motohashi, Norio Nagayama, Hiroyuki Kumaoka, Masaaki Yokoyama, *Appl. Phys. Lett.*, submitted.

## (2) 特許出願（国内 14 件、海外 3 件）

## ① 国内

発明者	発明の名称	出願番号	出願日
平本昌宏・横山正明	有機物／金属界面電子注入エネルギーバリアの測定法	特願 2000-166769	平成12年 9 月25日
平本昌宏・横山正明	有機光電流増倍デバイス	特願 2000-291079	平成12年 9 月25日
横山正明・中山健一 ・平本昌宏	樹脂分散有機半導体膜を用いた増倍素子とその製造方法	特願 2000-265224	平成12年 9 月 1 日
平本昌宏・横山正明	有機・無機複合薄膜太陽電池とその製造方法	特願 2000-290288	平成12年 9 月25日
平本昌宏・横山正明	有機共蒸着膜の製造方法	特願 2000-265225	平成12年 9 月 1 日
平本昌宏・横山正明 ・吉田 学	光電流増幅現象を利用したガス検知方法及びガスセンサー	特願 2000-265226	平成12年 9 月 1 日
平本昌宏・横山正明	有機半導体薄膜太陽電池	特願 2000-265227	平成12年 9 月 1 日
横山正明・中山健一 ・平本昌宏	光電流増倍型感光体装置	特願 2000-315384	平成12年10月16日
平本昌宏・横山正明	高速応答光電流増倍装置	特願 2000-386074	平成12年12月19日
平本昌宏・横山正明	有機光演算デバイス	特願 2001-142016	平成13年 5 月11日
横山正明・中山健一	電荷注入型有機トランジスターデバイス	特願 2001-288511	平成13年 9 月21日
平本昌宏・横山正明	高速応答光電流増倍装置	特願 2001-301575	平成13年 9 月28日
平本昌宏・横山正明	光電流増倍装置およびその増倍率制御方法	特願 2001-323490	平成13年10月22日
平本昌宏・横山正明	分子結晶を用いた光電流増幅装置およびその製造方法	特願 2002- 27437	平成14年 2 月 4 日

## ② 海外

発明者	発明の名称	出願番号	出願日
横山正明・中山健一 ・平本昌宏	樹脂分散有機半導体膜を用いた増倍素子とその製造方法	PTC/JP01/02378 (特願 2000-265224)	平成13年 3 月23日
平本昌宏・横山正明	有機光電流増倍デバイス	PTC/JP01/02384 (特願 2000-291079)	平成13年 3 月23日
平本昌宏・横山正明	高速応答光電流増倍装置	PTC/JP01/10458 (特願 2000-386074)	平成13年11月29日



(3) 受賞、新聞報道等

① 受賞

受賞者の氏名： 中山健一

受賞名： 応用物理学会講演奨励賞

授賞団体名： (社)応用物理学会

受賞の対象となった研究タイトル： 電荷注入制御型有機トランジスター

受賞日： 2001年5月11日

② 新聞報道

1998. 12. 28 日本経済新聞 光画像の特定部分消去 阪大グループ 有機素子開発
1999. 4. 15 日刊工業 芽はぐくむ研究室 光時代控え、記憶・演算機能 新しい枠組み提示
1999. 5. 29 毎日新聞(鹿児島版) 先端技術特集 「材料物性工学・オプトエレクトロデバイス」研究最前線
1999. 12. 3 科学新聞 科学技術振興事業団 戦略基礎研究事業注目される研究成果からーわが国の基礎研究を支えるプロジェクトー 量子効率は約 10 万倍 有機材料フィルム開発
2002. 1. 21 化学工業日報 有機材料で演算素子ー阪大 光コンピューターに道筋 光電増倍現象を応用
2002. 1. 21 化学工業日報 「異分野融合で新発想」NOT、OR、AND 演算できる有機材料デバイス開発
2002. 3. 27 朝日新聞(夕刊)「有機材料で「光演算」阪大」

③ その他

なし